

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI  
(c) 2002 Thomson Derwent. All rts. reserv.

010248659 \*\*Image available\*\*  
WPI Acc No: 1995-149914/\*199520\*  
XRAM Acc No: C95-069412  
XRPX Acc No: N95-117626

Binder resin compsn. for negatively charging-type electrophotographic toner - comprises resin mixt. of ethylene-type copolymers contg. fatty gp. unsatd. -N-acrylamide-type monomer, etc.  
Patent Assignee: MITSUI TOATSU CHEM INC (MITK )  
Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 7072658	A	19950317	JP 93219557	A	19930903	199520 B

Priority Applications (No Type Date): JP 93219557 A 19930903

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 7072658	A	11	G03G-009/087	

Abstract (Basic): JP 7072658 A

The binder resin is a resin mixt. of ethylene-type copolymer (H) and ethylene-type copolymer (L) contg. fatty gp. unsatd. -N-acrylamide-type monomer with sulphonic acid gp. as the constituent unit. The wt. average molecular wt. (Mw) is 200,000 or more, Mw/Mn (the number average molecular wt.) is 8.0 or more, the glass transition temp. (Tg) is 45-70 deg. C, and L:H is 15-85:85-15.  
ADVANTAGE - The toner has stable charging characteristics, good anti-offset characteristics and durability.

Dwg.0/0

Title Terms: BIND; RESIN; COMPOSITION; NEGATIVE; CHARGE; TYPE;  
ELECTROPHOTOGRAPHIC; TONER; COMPRISE; RESIN; MIXTURE; ETHYLENE; TYPE;  
COPOLYMER; CONTAIN; FATTY; GROUP; UNSATURATED; N; ACRYLAMIDE; TYPE;  
MONOMER

Derwent Class: A89; G08; P84; S06

International Patent Class (Main): G03G-009/087

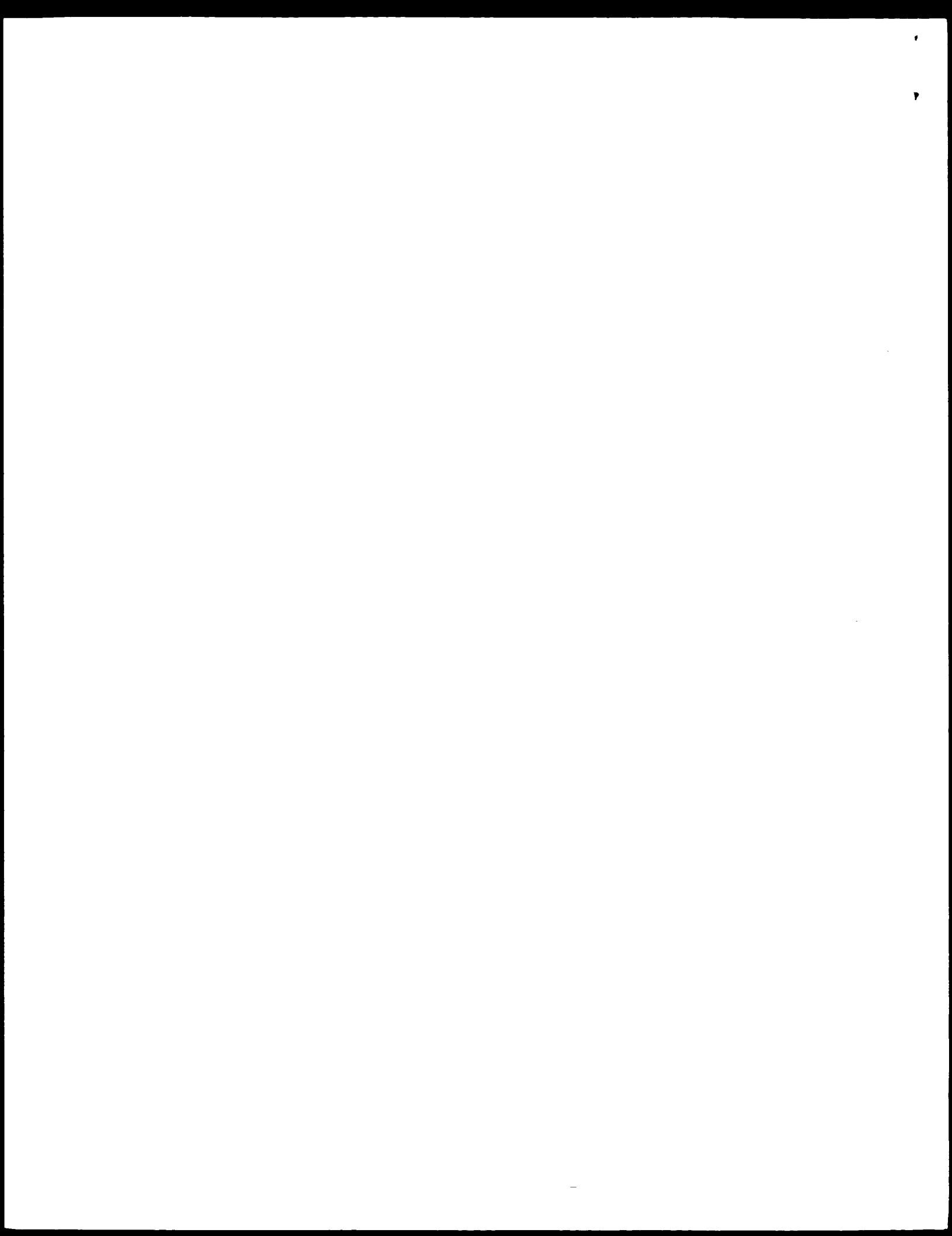
File Segment: CPI; EPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A04-D04A; A04-G01E; A12-L05C2; G06-G05

Manual Codes (EPI/S-X): S06-A04C1

Polymer Indexing (PS):

<01>  
\*001\* 017; R00326 G0044 G0033 G0022 D01 D02 D12 D10 D51 D53 D58 D82;  
H0011-R; P1150  
\*002\* 017; G0453-R G0260 G0022 D01 D12 D10 D51 D53 F70 D60 F62; R00326  
G0044 G0033 G0022 D01 D02 D12 D10 D51 D53 D58 D82; H0000; H0022  
H0011; H0033 H0011; P1150 ; P0088 ; P1161  
\*003\* 017; ND01; K9745-R; B9999 B5094 B4977 B4740; B9999 B5107-R B4977  
B4740; B9999 B5618 B5572; Q9999 Q8639 Q8617 Q8606; Q9999 Q6791



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-72658

(43)公開日 平成7年(1995)3月17日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

G 0 3 G 9/087

識別記号

庁内整理番号

F 1

技術表示箇所

G 0 3 G 9/ 08

3 2 1

審査請求 未請求 請求項の数 3 O.L (全 11 頁)

(21)出願番号 特願平5-219557

(22)出願日 平成5年(1993)9月3日

(71)出願人 000003126

三井東圧化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72)発明者 松本 香鶴

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井  
東圧化学株式会社内

(72)発明者 平山 信廣

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井  
東圧化学株式会社内

(72)発明者 川崎 尚二

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井  
東圧化学株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 負帯電性電子写真トナー用樹脂組成物

(57)【要約】

【目的】 本発明は高速・低熱量定着複写機に適し、定着・オフセット性のバランスが良く、更には帯電の立ち上がりが速く且つその帯電量が充分な負帯電性電子写真トナー用樹脂組成物を得ることにある。

【構成】 スルホン酸基含有脂肪族不飽和-N-アクリルアミド系単量体を構成単位とし、重量平均分子量が200,000以上であり、且つ重量平均分子量と数平均分子量の比が8.0以上で、ガラス転移温度が45~70.℃であるエチレン系重合体(H)とエチレン系重合体(L)の樹脂混合物を接着樹脂とし、その割合が1.5~8.5:8.5~1.5であることを特徴とする負帯電性電子写真トナー用樹脂組成物

【効果】 本発明方法によって得られる電子写真用トナー組成物を使用することにより、帯電安定性に優れ、優秀な耐オフセット性を有し、かつ十分な耐久性を有する電子写真用トナー組成物が得られるものである。

1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】スルホン酸基含有脂肪族不飽和-N-アクリルアミド系単量体を構成単位とし、重量平均分子量(Mw)が200,000以上であり、且つ重量平均分子量と数平均分子量(Mn)の比(Mw/Mn)が8.0以上で、ガラス転移温度(Tg)が45~70°Cであるエチレン系重合体(H)とエチレン系重合体(L)の樹脂混合物を結着樹脂とし、その割合(エチレン系重合体(L):エチレン系重合体(H))が15~85:85~15であることを特徴とする負帯電性電子写真トナー用樹脂組成物。

【請求項2】エチレン系重合体(L)が数平均分子量(Mn)で1,500~10,000、且つガラス転移温度(Tg)が50~65°Cの重合体であることを特徴とする請求項1記載の負帯電性電子写真トナー用樹脂組成物。

【請求項3】スルホン酸基含有脂肪族不飽和-N-アクリルアミド系単量体を全構成単量体100重量部中、0.1~15.0重量部使用して得られるエチレン系重合体(H)が塊状重合および溶液重合によって重合されたものであることを特徴とする請求項1記載の負帯電性電子写真トナー用樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は電子写真、静电記録、静电印刷などにおける、静电荷像を現像するための電子写真用トナー組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】一般に、複写機やプリンターに於ける電子写真法は、光感光体上に静电気的潜像を形成し、ついで潜像をトナーを用いて現像し、紙などの被定着シート上にトナー画像を転写した後、熱ロールで加熱圧着する方法(熱ロール定着方式)が行われている。この方法は、加熱加圧下で定着を行うので迅速でしかも熱効率が極めて良好であり、従って定着効率が非常に良い。しかしながら、従来のトナーでこの定着方式を利用すると、熱ロール表面とトナーが溶融状態で接触するため、トナーが熱ロール表面に付着転移し、次の被定着シートにこれが再転移して汚す(オフセット現象)という現象が起これば好ましくない。

【0003】また、トナー組成物の電気的性質は非常に重要な問題であり、例えば、トナーが現像剤混合物から離れ、感光体上の静电潜像を現像する際の効率、紙などに転写される効率、反復使用に十分に耐えられる寿命、帯電安定性、環境、特に温度・湿度に対する安定性が重視され、通常トナー粒子は天然または合成樹脂(例えばスチレン・アクリル酸エチル共重合体)を結着樹脂として、その中に着色剤、帯電調整剤、その他の添加剤などを含んだものであり、結着樹脂は高絶縁性重合体が用いられ、特にスチレン系重合体を包含する広義のエチ

ン系重合体は電気的性質以外の特性、つまりトナーとしての製造性、保存安定性、定着性などを充分満足し、更にトナー組成物として繰り返し使用に耐える充分な力学的強度を有し、キャリア表面を汚染しにくいため広く使用される。さらに、トナーには帯電極性、帯電電荷量の調整のために染料・顔料、界面活性剤を結着樹脂に混合、或いは結着樹脂自体に電子供与性、電子吸引性の官能基を導入することが従来より行われているが、これらのものも結着樹脂全体としては高絶縁性を保持している。

【0004】このような高絶縁性結着樹脂から成るトナーは、その高絶縁性により摩擦帯電により生ずる電荷をストックするキャパシティーは大きいが、その初期の摩擦帯電量の絶対値が小さいために、マシン立ち上げ直後の現像効率(原稿からの情報を複写機の内部に取り込む時の正確さおよびその時に必要とされるトナー粒子の量)、転写効率(複写機内に取り込んだ情報を紙に出力する時の美しさおよびその時に必要とされるトナー粒子の量)などが劣り、複写画像として必要とされる画像濃度を得るために、より多くのトナーを消費するという欠点がある。これは特に、酸化鉄などの無機化合物表面を有するキャリアと組み合わせた場合に良くなく、更にまた、キャリア、トナー以外に脂肪酸金属塩、シリカ、その他離型剤として知られている様な添加剤を第三成分として加えた現像剤系において更に良くない。この場合、トナーの消費量は通常コピーを執るたびに増える傾向を示し、最終的に装置の汚れ、かぶりなどの劣悪画質を生じやすい。高速複写機の場合、これは特に重大な欠点となる。

【0005】この課題を解決するために、従来よりトナー組成物には帯電量、帯電立ち上がり性の改良のために帯電制御剤(CCA)を内添、外添することが一般的であり、更に改良効果を得るために下記のような技術が開示されている。

(1) 特公昭60-38699号公報；結着樹脂の体積固有抵抗値とそれを用いたトナーの体積固有抵抗値をある幅の中に収まるように調整することにより、トナーの現像・転写、また寿命について改良し得る技術。

(2) 特開平4-3076号公報；ヒドロキシナフトエ40酸およびヒドロキシキノリンカルボン酸の誘導体を含有させたトナー組成物を用いることにより充分な摩擦帯電量を有すると共にトナー粒子間の摩擦帯電量が均一であり、かぶり画像を与えないようなトナーを得る技術。

(3) 特開平4-16868号公報；サリチル酸ビニル系誘導体とスチレン単量体から重合して得られる、重量平均分子量が2,000~20,000のエチレン系重合体をトナー組成物中に含有させることにより、充分な摩擦帯電量を有すると共にトナー粒子間の帯電量が均一であり、かぶり画像を与えないようなトナーを得る技術。

【0006】更に、最近では一般的にトナーに添加している帯電制御剤（CCA）が重金属を含んでおり毒性の強いものが多い、高価であるなどの理由でトナーに添加する量を減らす、若しくは樹脂を主成分としたようなものの（CCR）に替えるなどの動きがあり、例えば特開平3-15858号公報には、スチレン系単量体と2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸から成りMwが2,000~15,000の重合体を結着樹脂とする重合トナーの製造法が開示されており、特開平3-56974号公報にはスチレン系単量体と2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸および他の特定の単量体より成り、Mwが2,000~15,000の重合体を結着樹脂とする負帯電トナーを得る技術、更に特開平3-161761号公報にはポリエステルを主成分とする結着樹脂に、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸を成分とした帯電調整剤を添加したトナーを得る技術、特開平3-257461号公報にはMwが1,000~20,000の低分子量重合体の帯電制御剤を含有する磁性トナーを得る技術が開示されている。

【0007】しかしながら、これらの技術はどれも2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸を低分子量重合体の帯電制御剤として用いているために、帯電制御剤の量を減らすことに繋がらず且つ他のトナーとして要求される特性を発現するための働きを同時に付与する段階にまで至っていないかった。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は高速・低熱量定着複写機に適し、定着・オフセット性のバランスが良く、更には帯電の立ち上がりが速く且つその帯電量が充分な負帯電性電子写真トナー用樹脂組成物を得るものである。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題を解決するために試験検討した結果、本発明を完成したものである。すなわち、本発明は、スルホン酸基含有脂肪族不飽和-N-アクリルアミド系単量体を構成単位とし、重量平均分子量（Mw）が200,000以上であり、且つMwと数平均分子量（Mn）の比（Mw/Mn）が8.0以上で、ガラス転移温度（Tg）が45~70.℃であるエチレン系重合体（H）とMnが1,500~10,000で、且つTgが50~65.℃であるエチレン系重合体（L）の樹脂混合物を結着樹脂とし、その割合（エチレン系重合体（L）：エチレン系重合体（H））が15~85:85~15であり、エチレン系重合体（H）を塊状重合および溶液重合によって重合させた負帯電性電子写真トナー用樹脂組成物である。

【0010】本発明の電子写真トナー用樹脂組成物は、エチレン系重合体（L）およびエチレン系重合体（H）の両成分を主要構成成分とするものである。そしてエチ

レン系重合体（H）には、スルホン酸含有炭化水素-N-アクリルアミド系単量体を構成単位とする必要があり、これらを構成単位とすることにより、トナーとした時の摩擦帯電の立ち上がり性が帯電調整剤（CCA）を未使用若しくはその量を減らした場合においても帯電特性として好ましいものと/orすることができ、摩擦帯電量の値としても、適度なものと/orすることができる。更には、耐オフセット性などの熱特性的にも改良を加えることが出来る。

【0011】スルホン酸基含有脂肪族不飽和-N-アクリルアミド系単量体の使用量としては、エチレン系重合体（H）を構成する全構成単量体100重量部中、0.1~15.0重量部であり、その使用量が15.0重量部よりも多い場合、摩擦帯電量の値が小さいものとなり、また経時安定性についても好ましくないものとなってしまう。スルホン酸基含有脂肪族不飽和-N-アクリルアミド系単量体の具体例としては、2-アクリルアミドプロパンスルホン酸、2-アクリルアミド-n-ブタンスルホン酸、2-アクリルアミド-n-ヘキサンスルホン酸、2-アクリルアミド-n-オクタンスルホン酸、2-アクリルアミド-n-ドデカンスルホン酸、2-アクリルアミド-n-テトラデカンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-フェニルプロパンスルホン酸、2-アクリルアミド-2,2,4-トリメチルペンタノンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルフェニルエタンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-(4-クロロフェニル)プロパンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-カルボキシメチルプロパンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-(2-ビリジル)プロパンスルホン酸、2-アクリルアミド-1-メチルプロパンスルホン酸、3-アクリルアミド-3-メチルブタンスルホン酸、2-メタクリルアミド-2-デカンスルホン酸、2-メタクリルアミド-n-テトラデカンスルホン酸、4-メタクリルアミドベンゼンスルホン酸ナトリウムなどを挙げることができ、少なくともこれらの1種を用いる。

【0012】エチレン系重合体（H）はMwが200,000以上であり、且つMw/Mnが8.0以上で、Tgが45~70.℃であることが好ましく、Mwが200,000以上、且つMw/Mnが8.0以上を満足しないものを使用した場合には結着樹脂の凝聚力が低下し、耐オフセット性および帯電の絶対量が小さくなり好ましくなく、Tgが45.℃より低い時にはトナーのプロッキング性を悪くし、逆に70.℃より高いものとした場合にはトナーの最低定着温度を上昇させ望ましくない。さらに、エチレン系重合体（H）は塊状重合および溶液重合によって重合させたものであることがより望ましい。

【0013】一方、エチレン系重合体（L）としては特

に限定されるものではないが、 $M_n$ で1,500~10,000、且つ $T_g$ が50~65°Cであるものがより好ましく、 $M_n$ が1,500~10,000、且つ $T_g$ が50~65°Cの範囲にあるものを用いた場合に、それを用いたトナーの生産性、耐久性、ブロッキング性、定着性、帯電かぶり特性などにおいてより好ましいものとなる。また、本発明のトナー用樹脂組成物はエチレン系重合体(H)およびエチレン系重合体(L)の混合したものであるが、その割合(エチレン系重合体(L):エチレン系重合体(H))が1.5~8.5:8.5~1.5であり、エチレン系重合体(L)の割合が8.5重量部より多いと、トナーの耐久性および耐オフセット性が劣り、逆に1.5重量部より少ないと結着樹脂の溶融粘度が高くなりすぎ、定着温度が高くなり好ましくない。

【0014】本発明のエチレン系重合体(H)および(L)を得るために使用できるエチレン系単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、桂皮酸などの不飽和カルボン酸類；マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などの不飽和ジカルボン酸類；マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸モノブチル、マレイン酸モノオクチル、フマル酸モノメチル、フマル酸モノエチル、フマル酸モノブチル、フマル酸モノオクチルなどの不飽和ジカルボン酸モノエステル類；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸オクチル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸デシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸2-クロロエチル、アクリル酸フェニル、 $\alpha$ -クロロラクリル酸メチル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸フルフル、アクリル酸テトラヒドロフルフリル、アクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシブチル、アクリル酸ジメチルアミノメチルエステル、アクリル酸ジメチルアミノエチルエステルなどのアクリル酸エステル類；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸フルフル、メタクリル酸テトラヒドロフルフリル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシブチル、メタクリル酸ジメチルアミノメチルエステル、メタクリル酸ジメチルアミノエチルエステルなどのメタクリル酸エステル類； $\alpha$ -メチルスチレン、 $m$ -メチルスチレン、 $p$ -メチルスチレン、 $p$ -エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、 $p$ -n-ブチルスチレン、 $p$ -t-ブチルスチレン、 $p$ -n-ヘキシルスチレン、 $p$ -n-オクチル

スチレン、 $p$ -n-ノニルスチレン、 $p$ -n-デシルスチレン、 $p$ -n-ドデシルスチレン、 $p$ -メトキシスチレン、 $p$ -フェニルスチレン、3,4-ジクロロスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $p$ -クロロスチレン、スチレンなどの芳香族ビニル単量体；ビニルナフタレン類；エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレンなどのエチレン不飽和モノオレフィン類；塩化ビニル、臭化ビニル、フッ化ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのビニルエステル類；マレイン酸ジブチル、マレイン酸ジオクチル、フマル酸ジブチル、フマル酸ジオクチルなどの不飽和二塩基酸ジアルキルエステル類；アクリロニトリル、メタアクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、N置換メタクリルアミド、メタクリルアミドプロパンスルホン酸などのアクリル酸もしくはメタクリル酸導体；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルなどのビニルエーテル類；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソプロペニルケトンなどのビニルケトン類；N-ビニルビロール、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルインドール、N-ビニルビロリデンなどのN-ビニル化合物、2,2-ビス(4-アクリロキシポリエトキシフェニル)プロパン、1,3-ブチレングリコールジアクリレート、1,5-ペンタンジオールジアクリレート、ネオベンチルグリコールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコール#400ジアクリレート、ポリエチレングリコール#600ジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、N,N'-メチレンビスアクリルアミド、ベンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレートなどのアクリル酸系単量体、1,4-ブタンジオールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート、ネオベンチルグリコールジメタクリレート、1,6-ヘキサンジオールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコール#200ジメタクリレート、ポリエチレングリコール#400ジメタクリレート、ポリエチレングリコール#600ジメタクリレート、ジプロピレングリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、2,2-ビス(4-メタクリロキシポリエトキシフェニル)プロパン、メタクリル酸アルミニウム、メタクリル酸亜鉛、メタクリル酸カルシウム、メタクリル酸マグネシウムなどのメタクリル酸系単量体、t-ブチルペルオキシメタク

リレート、*t*-ブチルペルオキシクロトネート、ジ(*t*-ブチルペルオキシ)フマレート、*t*-ブチルペルオキシアリルカーボネート、その他にジアリルフタレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルトリメリテート、ジアリルクロレンデート、エチレングリコールジグリシンジルエーテルアクリレート、ジビニルベンゼンなどであり、これらの単量体の少なくとも1種を使用する。

【0015】本発明における接着樹脂のトナー組成物中の量は、通常50～95重量部である。また、接着樹脂には、必要に応じて本発明の効果を阻害しない範囲において、例えばポリ塩化ビニル、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリビニルチラール、ポリウレタン、ポリアミド、ロジン、テルペン樹脂、フェノール樹脂、エボキシ樹脂、パラフィンワックスなどを添加してもよい。本発明のトナー用接着樹脂には、さらにトナーの物性向上のために低分子量ポリオレフィンワックスを添加してもよい。低分子量ポリオレフィンワックスとしては、未変性ポリオレフィンワックスまたはオレフィン成分に対して変性成分がブロック化またはグラフト化された変性ポリオレフィンワックスのいずれであってもよい。

【0016】未変性ポリオレフィンワックスまたは変性ポリオレフィンワックスのオレフィン成分は、単一のオレフィン単量体より得られるホモポリマー型あるいはオレフィン単量をこれと共重合可能な他の単量体と共に重合させて得られるコポリマー型のいづれの型のものでもよい。前記オレフィン単量体としては、たとえば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ベンテン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ベンテン、その他のすべてのオレフィン単量体を挙げることが出来る。また、オレフィン単量体と共に重合可能な他の単量体としては、他のオレフィン単量体の他、たとえば、ビニルメチルエーテルなどのビニルエーテル類、ビニルアセテートなどのビニルエステル類、フッ化ビニルなどのハロオレフィン類、メチルアクリレート、メチルメタクリレートなどのアクリル酸エステル類もしくはメタクリル酸エステル類、アクリロニトリルなどのアクリル酸誘導体、アクリル酸、メタクリル酸などの有機酸類など種々のものを挙げることが出来る。オレフィン成分をコポリマー型のものとする場合においては、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン共重合体、エチレン-ビニルアセテート共重合体、エチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、エチレン-プロピレン-ビニルアセテート共重合体などのコポリマー型のものとすることができます。オレフィン単量体以外の単量体を用いてコポリマー型のものとする場合においては、ポリオレフィン成分中のオレフィン単量体によるオレフィン部分の割合が50モル%以上であることが好ましい。

【0017】変性ポリオレフィンワックスにおける変性成分としては、たとえば、1-フェニルプロパン、スチ

レン、*p*-エチルスチレン、*p*-*n*-ブチルスチレンなどの芳香族ビニル単量体、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチルなどのα-メチレン脂肪酸モノカルボン酸エステル単量体などを挙げることが出来る。芳香族ビニル単量体を変性成分とする場合には当該変性成分の変性ポリオレフィンに対する割合は0.1～15.0重量部、特に1.0～10.0重量部の範囲内が好ましい。また、α-メチレン脂肪酸モノカルボン酸エステル単量体を変性成分とする場合には当該変性成分の変性ポリオレフィンに対する割合は0.1～50.0重量部、特に1.0～40.0重量部の範囲内が好ましい。また、このような未変性ポリオレフィンワックスまたは変性ポリオレフィンワックスはそれ自体が低い軟化点を有するものであることが望ましく、たとえば、JIS K 2531-1960に規定される環球法により測定した時の軟化点が80～180°C、好ましくは90～160°Cであることが望ましい。

【0018】このポリオレフィンワックスの具体例としては、「ビスコール660P」、「ビスコール550P」(以上、三洋化成社製)、「ポリエチレン6A」(アライドケミカル社製)、「ハイワックス400P」、「ハイワックス100P」、「ハイワックス200P」、「ハイワックス320P」、「ハイワックス220P」、「ハイワックス2203P」、「ハイワックス4202P」(以上、三井石油化学社製)、「ヘキストワックスPE520」、「ヘキストワックスPE130」、「ヘキストワックスPE190」(以上、ヘキストジャパン社製)などの市販されているものの他、たとえばメタクリル酸メチルによりブロック共重合またはグラフト共重合せしめたポリエチレンワックス、メタクリル酸ブチルによりブロック共重合またはグラフト共重合せしめたポリエチレンワックス、スチレンによりブロック共重合またはグラフト共重合せしめたポリエチレンワックスなどを挙げることが出来る。これらのポリオレフィンは、通常はトナー製造の溶融混練時に接着樹脂と混合するが、エチレン系重合体の重合または脱溶剤時に添加してもよい。

【0019】本発明の接着樹脂を用いた電子写真用トナー組成物には、通常、着色剤を使用する。使用する着色剤としては、たとえばカーボンブラック、アセチレンブラック、ランプブラック、マグネットイトなどの黒色顔料、黄鉛、黄色酸化鉄、ハンザイエローG、キノリンイエローE、バーマネントイエロー、NCGモリブデンオレンジ、バルカンオレンジ、インダンスレン、ブリリアントオレンジGK、ベンガラ、ブリリアントカーミン6B、フリザリンレーキ、ファストバイオレットB、コバルトブルー、アルカリブルーレーキ、フタロシアニンブルー、モノアゾ染料の金属錯体、ファーストスカイブルー、ピグメントグリーンB、マラカイトグリーンレー

キ、酸化チタン、亜鉛華などの公知の顔料が挙げられる。その量は通常接着樹脂100重量部に対し5~30重量部である。本発明のトナー樹脂組成物は、例えばニグロシン、第四級アンモニウム塩、含金属アゾ染料、脂肪酸の金属塩など公知の荷電調整剤および顔料分散剤、オフセット防止剤などを適宜選択して添加し公知の方法でトナーとすることができます。即ち、上記各種添加剤を加えた接着樹脂は、ヘンシェルミキサーでプレミックスした後、ニーダーなどの混練機で加熱溶融状態で混練し、冷却後ジェット粉碎機を用いて微粉砕した後、分级機で分级し、通常8~20μmの範囲の粒子を集めトナーとする。磁性トナーを得るために、磁性粉を含有させてよい。このような磁性粉としては、磁場の中で磁化される強磁性物質、鉄、ニッケル、コバルトなどの粉末、もしくは、マグネタイト、フェライトなどの合金があり、この磁性粉の割合はトナー重量に対して15~70重量部が好ましい。

【0020】さらに、本発明には、以下に記載するような離型剤を重合時もしくは溶融・混練時に適宜使用してもよい。ここで言う離型剤とは定着時に定着ローラーと接触して摩擦の減少、離型性的改善、あるいは溶融時の流動性を改善する働きをする物質で、たとえば、パラフィンワックス類、高級(飽和直鎖)脂肪酸類(炭素数12~50)、高級アルコール類(炭素数8~32)、脂肪酸金属塩類、脂肪酸アミド類、金属石鹼類、多価アルコール類などがある。トナー中には、必要に応じて、着色剤、流動性改質剤をトナー粒子と混合(外添)して用いてもよい。この荷電調整剤としては、含金属染料、ニグロシンなどがあり、流動性改質剤としては、コロイダルシリカ、脂肪酸金属塩などがある。また、增量の目的で、炭酸カルシウム、微粉状シリカなどの充填剤を0.5~20.0重量部の範囲でトナー中に配合してもよい。更にトナー粒子相互の凝集を防止して、その流動性を向上させるために、テフロン微粉末のような流動向上剤を配合してもよい。

【0021】

【実施例】次に本発明を実施例により、さらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。なお、以降「部」は、特にことわらない限り重量部を表す。

1. エチレン系重合体(L)およびエチレン系重合体(H)の製造例

1-1 エチレン系重合体(L)の製造例

製造例1

冷却管、温度計、空素導入管と攪拌装置を附した5L四10フロフラスコに、キシレン100.0部を仕込み、空素を導入しながら145°Cまで昇温し、ステレン単量体100.0部とt-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート10.0部を6.5時間かけて連続滴下し、後重合1時間したのち残モノマー重合を行って重合体1を得た。

製造例2~7

製造例1と同様の方法により、表1にある製造条件で重合体2~7を得た。

【0022】1-2 エチレン系重合体(H)の製造例

製造例8

5L四フロフラスコに冷却管、温度計、空素導入管と攪拌装置を附し、ステレン単量体70.0部、n-ブチルアクリレート27.0部と2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸3.0部を仕込み、内温120.0°Cに昇温後、同温度に保ち、パルク重合を8.0時間行った。この時の重合率は55.9%であった。次いでキシレン50.0部を加え、予め混合溶解しておいたt-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート1.0部、キシレン50.0部を110.0°Cに保ちながら5.5時間かけて連続滴下し、その後1.0時間反応を継続して重合を終了し、重合体8を得た。

製造例9~15

製造例8と同様の方法により、表1にある製造条件で重合体9~15を得た。

【0023】

【表1】

(7)

特開平7-72658

11

12

表1 エチレン系重合体(L)の製造例

製造例 No.	製造例 1	製造例 2	製造例 3	製造例 4	製造例 5	製造例 6	製造例 7
重合体 No.	重合体 1	重合体 2	重合体 3	重合体 4	重合体 5	重合体 6	重合体 7
キシレン	100.0	<—	<—	<—	150.0	80.0	50.0
スチレン	100.0	<—	97.0	97.5	100.0	<—	91.5
メタアクリル酸	0.0	<—	<—	2.5	0.0	<—	<—
n-ブチルアクリレート	0.0	1.0	3.0	0.0	<—	<—	8.5
t-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート	10.0	6.5	10.0	<—	<—	5.5	5.0
重合温度(°C)	145.0	<—	<—	<—	<—	<—	<—
落下時間(h)	6.5	<—	<—	<—	10.5	5.0	5.0
Tg(°C)	55.0	59.2	51.8	64.5	43.9	71.0	58.9
Mn	5100	9700	4600	6400	1740	13500	22000

【0024】

【表2】

表1 の続き エチレン系重合体(H)の製造例

製造例 N.o.	重合体 N.o.	製造例 8		製造例 9		製造例 10		製造例 11		製造例 12		製造例 13		製造例 14		製造例 15	
		重合体 8	重合体 9	重合体 9	重合体 10	重合体 11	重合体 12	重合体 13	重合体 13	重合体 14	重合体 15						
スチレン	70.0	<—	—	74.2	73.8	61.5	74.1	68.8	67.8	—	—	—	—	—	—	—	
ノーブチルアクリレート	27.0	<—	—	22.8	23.2	35.5	25.3	28.2	29.7	—	—	—	—	—	—	—	
単量体 (A)	3.0	<—	—	<—	<—	0.6	0.6	0.0	0.0	12.7	—	—	—	—	—	—	
単量体 (B)	0.0	<—	—	<—	<—	—	—	—	—	3.0	0.0	—	—	—	—	—	
重合温度 (h)	120.0	<—	—	<—	110.0	<—	120.0	<—	<—	<—	<—	<—	<—	<—	<—	<—	
重合時間 (h)	8.0	5.5	6.0	<—	<—	<—	<—	<—	<—	<—	<—	<—	<—	<—	<—	<—	
重合率 (%)	55.0	54.3	56.3	55.9	51.5	58.7	57.5	61.2	—	—	—	—	—	—	—	—	
精製	キシレン	50.0	<—	<—	<—	<—	<—	<—	<—	<—	<—	<—	<—	<—	<—	<—	
精製	キシレン	50.0	<—	<—	<—	<—	<—	<—	<—	<—	<—	<—	<—	<—	<—	<—	
触媒 (C)	1.0	<—	—	<—	<—	<—	<—	<—	<—	<—	<—	<—	<—	<—	<—	<—	
重合温度 (h)	5.5	11.0	0	<—	<—	<—	<—	<—	<—	<—	<—	<—	<—	<—	<—	<—	
落下時間	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
Tg (°C)	56.0	53.6	62.2	57.4	39.8	55.8	55.9	57.4	—	—	—	—	—	—	—	—	
Mw	57.5万	28.3万	56.1万	61.0万	53.1万	56.2万	55.7万	58.6万	—	—	—	—	—	—	—	—	
Mw/Mn	4.5.8	13.2	36.7	56.3	34.3	35.8	35.8	36.2	—	—	—	—	—	—	—	—	

(注) 上記表中の單量体(A)、单量体(B)および触媒(C)は下記のものである。  
 单量体 (A) : 2-アクリルアミドプロパンスルホン酸  
 单量体 (B) : 2-アクリルアミドプロパンスルホン酸  
 触媒 (C) : 1-ブチルオキシ-2-エチルヘキサノエート

【0025】上記製造例により得たエチレン系重合体(L)および(H)の分子量は、市販の単分散標準ポリスチレンを標準とし、溶媒としてテトラヒドロフラン、検出器に屈折率計を用いたGPCにより、分子量を求めた。

検出器 SHODEX RI SE-31  
 カラム A-80M × 2 + KF-802  
 溶媒 THF (テトラヒドロフラン)  
 吐出量 1.2 ml/分  
 試料 0.25% THF 溶液

## 【0026】2. 実施例と評価結果

## 実施例1~18及び比較例1~5

上記のようにして得たエチレン系重合体(L)の重合体溶液、およびエチレン系重合体(H)の重合体溶液を表2に示すような割合で混合し、脱溶剤して結着樹脂を得た。次いで、結着樹脂100.0部とカーボンブラック、ポリプロピレンワックス5.0部とその他第三成分をヘンシェルミキサーで予備混合した後、2軸混練機を用い、170.℃に設定して混練した後、冷却、粗粉碎、微粉粉碎し、さらに分級器で分級し6.0~18.0

15

$\mu\text{m}$ のトナーを得た。次いで、上記トナーに対して、疎水性シリカ（R-972、エアロジル社製）を0.4重量%となる割合で外部から添加して、これをヘンシェルミキサーにより混合して本発明のトナーを得た。なお、表中にある樹脂の使用比率は、重量比率である。

【0027】上記トナーを用い、定着性、耐オフセット性、画質安定性などを評価した。定着性、オフセット性は、市販複写機のロール温度を任意に変更できるように改造した機械を用い評価した。次に、評価方法を示す。

(1) 70%定着温度： $2\text{cm} \times 2\text{cm}$ のペタ黒部分の画質上のトナー層を学振式摩擦堅牢度試験機（（株）大栄科学精機製作所製）にて $300\text{g/cm}^2$ の荷重で、砂消しゴムで50回摩擦した後のトナー層の重量残存率が70.0%を越えるのに必要な最低の熱ロール温度とした。

\*

(10,000枚複写後の帯電量) - (100枚複写後の帯電量)

$\times 100$

(100枚複写後の帯電量)

(5) ブロッキング性：トナー $100.0\text{g}$ をポリビンに入れタッピングし $50^\circ\text{C}$ で50時間保持した後室温に戻し、パラフィン紙の上に移し、以下の判定基準により目視判定した。

○+；全くブロッキングしていない。

【0028】○-；少しブロッキングしているが実用

16

\* (2) 高温オフセット発生温度：熱ロールの温度を上げてゆき、オフセット現象が起こり始める温度とした。

(3) 高速耐久性：市販の高速複写機（72枚/分の複写速度）10,000枚連続試験を実施、パターンを複写し再現性をチェックした。連続試験の前後で画質の違いをチェックした。

○；複写前後で殆ど差がないもの

△；連続試験後IDが大きく低下したもの

×；カブリが発生し画質が大きく乱れたもの

(4) 帯電安定性：連続複写において100枚目と10,000枚目でのトボリ帯電を下記計算式の比率（絶対値）で表し、この比率が10.0%以内を良好、10.0~14.0%を（良好）、そして14.0%を越えるものを不良と判定した。

(100枚複写後の帯電量)

上問題ない。

【0029】△；かなりブロッキングしている。

【0030】×；ほとんど1つの塊になっている。

【0031】

【表3】

表2

	トナーNo.	接着樹脂			70% 定着温 度。C	オフセ ット温 度。C	高速 耐久性	荷電 安定性	プロッ キング 性
		(H)	(L)	H/L					
実施例1	トナー1	重合体8	重合体1	50/50	132	223	○	良好	○
実施例2	トナー2	重合体8	重合体2		133	228	○	良好	○
実施例3	トナー3	重合体8	重合体1		127	222	○	良好	○
実施例4	トナー4	重合体8	重合体4		138	224	△	-良好	○
実施例5	トナー5	重合体8	重合体1	50/50	126	220	○	良好	○
実施例6	トナー6	重合体8	重合体2		133	224	○	良好	○
実施例7	トナー7	重合体9	重合体3		124	221	○	良好	○
実施例8	トナー8	重合体10	重合体1	50/50	137	236	○	良好	○
実施例9	トナー9	重合体10	重合体3		132	222	○	良好	○
実施例10	トナー10	重合体11	重合体1		138	234	○	良好	○
実施例11	トナー11	重合体11	重合体3		134	233	○	良好	○
比較例1	トナー12	重合体12	重合体1	50/50	128	221	△	-良好	×
比較例2	トナー13	重合体12	重合体2		131	224	△	-良好	×
実施例12	トナー14	重合体13	重合体1		124	224	○	良好	○
実施例13	トナー15	重合体14	重合体1	50/50	134	224	○	良好	○
実施例14	トナー16	重合体15	重合体1		141	221	○	良好	○
比較例3	トナー17	重合体8	重合体5		122	172	×	不良	×
比較例4	トナー18	重合体8	重合体6		149	224	×	不良	○
比較例5	トナー19	重合体8	重合体7	15/85	161	242	△	-良好	○
実施例15	トナー20	重合体8	重合体1		123	209	△	-良好	△
実施例16	トナー21	重合体8	重合体1		135/65	129	218	○	良好
実施例17	トナー22	重合体8	重合体1	75/25	137	230	○	良好	○
実施例18	トナー23	重合体8	重合体1	85/15	141	237	○	良好	○+

(備考) 上記(表2)中のH/Lとは、エチレン系重合体(H)とエチレン共重合体(L)の重量混合比をあらわすものである。

また、同表中の接着樹脂の項目における(H)および(L)は、それぞれエチレン系重合体(H)とエチレン系重合体(L)をあらわすものである。

## 【0032】

【発明の効果】本発明の電子写真トナー用樹脂組成物により得られる電子写真用トナー組成物を使用することに

より、荷電安定性に優れ、優秀な耐オフセット性を有し、かつ十分な耐久性を有する電子写真用トナー組成物が得られるものである。

## フロントページの続き

(72)発明者 内山 健治

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井  
東圧化学株式会社内

(72)発明者 浦本 勝男

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井  
東圧化学株式会社内

(72)発明者 福居 珠実

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井  
東庄化学株式会社内

